

優先権主張

出願国 ドイツ連邦共和国

出願日 1975年5月24日

出願番号 P25231026号



特 許 願 (2) 後記号ナレ

昭和51年5月24日

特許庁長官 片山石郎 殿

1. 発明の名称
変色及び劣化に対して安定化された合成重合体組成物

2. 発明者
住所(略称) ドイツ連邦共和国クレフエルト、ブランデンブルガー ストラッセ28
氏名 ハンス ヨセフ ブイシュ (ほか2名)

3. 特許出願人
住所(略称) ドイツ連邦共和国レーフェルクゼン (無番地)
名称(氏名) バイエル アクチエンゲゼルシャフト
代表者 ヨセフ・ストックハウゼン
国籍 ドイツ連邦共和国

4. 代理人
住所 東京都港区芝西久保桜川町6番地5号
第二岡田ビル 電話(504) 1894番
代理人 分厚上(7179) 内 田 明
51 059217



⑪ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 52-3638

⑬公開日 昭52.(1977) 1.12

①特願昭 51-59217

②出願日 昭51.(1976) 5.24

審査請求 未請求 (全14頁)

庁内整理番号

7144 48

7160 45

6917 4A

⑤日本分類

25(1)A231.21

25(1)D522

1391B2

⑤ Int. Cl²

C08K 5/13

C08L 75/06

C09K 15/08

明 細 書

1. 発明の名称 変色及び劣化に対して安定化された合成重合体組成物

2. 特許請求の範囲

1. 重合体と、該重合体に基づいて0.01~10重量%の安定化混合物とを包含し、該安定化混合物は、 α 、 α' -ビス-(2-ヒドロキシ-3,5-ジアルキルフエニル)- α -ジイソプロピルベンゼンと、 α 、 α' -ビス-(2-ヒドロキシ-3,5-ジアルキルフエニル)- α -ジイソプロピルベンゼンとの混合物であつて、該 α -化合物を少なくとも20重量%含有する物であることを特徴とする、安定化した重合体組成物
2. 重合体に基づいて、0.5~5重量%の安定化混合物を含有する、特許請求の範囲第1項に記載の安定化した重合体組成物
3. 安定化混合物が、40~70重量%の α -化合物を含有する、特許請求の範囲第1項又は2項に記載の安定化した重合体組成物

4. 重合体がポリウレタンである、特許請求の範囲第1~3項のいずれかに記載の安定化した重合体組成物

5. 本明細書中、特定例のいずれかに關して実質的に記載した、特許請求の範囲第1項に記載の安定化した重合体組成物

6. 特許請求の範囲第1~5項のいずれかに記載の重合体組成物を包含する、フィラメント、繊維及びフィルム

3. 発明の詳細な説明

本発明は、 α 、 α' -ビス-(2-ヒドロキシ-3,5-ジアルキルフエニル)- α -ジイソプロピルベンゼン及び α 、 α' -ビス-(2-ヒドロキシ-3,5-ジアルキルフエニル)- α -ジイソプロピルベンゼンの混合物によつて、可視及び/又はUV光線、熱及び/又は大気中の作用成分の作用下の変色及び劣化に対して安定化されている、合成重合体組成物に関する。

西独国特許出願公開第2,012,285号から、ポリウレタンを安定化するために通ずる α 、 α'

-ビス-(2-ヒドロキシ-3,5-ジアルキルフエニル)-p-ジイソプロピルベンゼン類が、 α , α' -ジヒドロキシ-p-ジイソプロピルベンゼンを、2,4-ジアルキルフエノール類と、触媒の存在下で反応させることによつてうるることができることは公知である。それに対して、相当するm-ジイソプロピルベンゼン誘導体から、及びm-とp-化合物の混合物からのこれら化合物の製造は、従来全く記述されたことがなかつた。

α , α' -ジヒドロキシジイソプロピルベンゼン類は、ジイソプロピルベンゼン類を空気酸化することによつて得られる。しかしながら、ベンゼンのプロピル化では、クメン、m-及びp-ジイソプロピルベンゼン、更により高度にプロピル化されたベンゼン類も生成する。これらより高度にプロピル化されたベンゼン類及びクメンは、ジイソプロピルベンゼンから分離することが容易であるのに対して、m-及びp-ジイソプロピルベンゼンは、相当な費用を要して、

蒸留により互いに分離することができるに過ぎない。したがつて、p-ジイソプロピルベンゼンは、m-及びp-ジイソプロピルベンゼンの混合物よりも、相当により高価である。したがつてp-ジイソプロピルベンゼンを、m-及びp-ジイソプロピルベンゼンの混合物によつて代替することができるかどうかを決定するため、それ故、最終的には、 α , α' -ビス-(2-ヒドロキシ-3,5-ジアルキルフエニル)-p-ジイソプロピルベンゼン類を、該p-及び相当するm-化合物の混合物によつて代替することができるかどうかを決定するための試験を行う必要があつた。

西独国特許出願公開第2,012,282号公報は、 α , α' -ジヒドロキシ-p-ジイソプロピルベンゼンの反応で、 α , α' -ビス-(2-ヒドロキシ-3,5-ジアルキルフエニル)-p-ジイソプロピルベンゼンを生成させるための触媒として使用することが可能なものとして、各種の強酸、例えば $H_3PO_4 \cdot H_2SO_4$ 、塩酸及びp-

トルエンスルホン酸を記述している。もし、その方法によつて、 α , α' -ジヒドロキシ-m-及びp-ジイソプロピルベンゼンの混合物を、上記した各酸をそのいずれかにかかわりなく触媒として使用して、2,4-ジアルキルフエノール類と反応させるならば、結晶化させることが事実上不可能で、そのため相当な費用をかけた場合のみ精製することができるに過ぎない混合物が、相当により低い収率で得られる。しかしながら、この場合には、精製は絶対に必要なことであり、それは、中でも、上記した西独国特許出願によると、好適な触媒とされている、p-トルエンスルホン酸を用いて得られる粗生成物が、その色彩において濃褐色であるからである。しかしながら、とりわけ、この仕方では得られる各混合物は、合成重合体組成物、特にポリウレタンに対して、純粋なp-化合物よりも、非常に弱い安定化効果をもっている。

α , α' -ジヒドロキシ-m-及びp-ジイソプロピルベンゼンの混合物と、2,4-ジアル

キルフエノール類との反応は、触媒として塩化水素ガスを使用する場合には、淡色の容易に結晶化しうる生成物を与える、予想外に高収率の反応である。

この種の混合物は、光、熱及び大気成分の作用下の劣化に対して、合成重合体組成物を安定化するために非常に適当なものである。

したがつて本発明は、光、熱及び大気成分に対して安定化した合成重合体組成物に関するものであり、それは、重合体と、該合成重合体の量に基づいて0.01~10重量%の混合物とを包含し、該混合物は、 α , α' -ビス-(2-ヒドロキシ-3,5-ジアルキルフエニル)-m-ジイソプロピルベンゼンと、 α , α' -ビス-(2-ヒドロキシ-3,5-ジアルキルフエニル)-p-ジイソプロピルベンゼンとの混合物で、それが該m-化合物を少なくとも20重量%含有することを特徴とする。安定剤は、好ましくは0.1~5重量%の量で、特に好ましくは0.5~5重量%の量で添加する。

合成重合体組成物を安定化するためには、 α 、 α' -ビス-(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-p-ジイソプロピルベンゼン及び α 、 α' -ビス-(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-m-ジイソプロピルベンゼンの混合物を使用するのが好ましい。m-化合物の最良の割合は40~70重量%間に達し、それがまた好適な範囲でもある。

用語「合成重合体組成物」とは、下記の各物質及び生成物を包含するものである：

ポリエチレンテレフタレート及びポリブタレンテレフタレートのようなポリエステル；ジヒドロキシポリテトラヒドロフラン、テレフタル酸及びエチレングリコール又は1,4-ブタンジオールの共ポリエステル；

ポリアミド-6、ポリアミド-6,6及びポリアミド-10のようなポリアミド；

高低両密度のポリエチレン、ポリプロピレン、ポリステレン、ポリブタジエン、ポリイソブレン及びその類似物のような、高重合体オレフィ

ンを含むポリオレフィン、及びこれらオレフィンと他のエチレン性不飽和単量体との共重合体、例えばプロピレン-エチレン共重合体、エチレン-ブタレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ステレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-ステレン共重合体及びその類似物のような物；

ポリオキシメチレン及びポリオキシエチレンのようなポリアセタール；ポリテトラヒドロフラン、ポリプロピレンオキシド、末端基OH基をもつポリエーテルオキシド、及びそれらのエステル、ウレタン及びアミドのような誘導体のようなポリエーテル；塩化ビニル及び塩化ビニリデンの各々単重合体、塩化ビニル/塩化ビニリデン共重合体及び塩化ビニル及び塩化ビニリデンと、酢酸ビニル又はその他のエチレン性不飽和単量体との共重合体を含む、ポリ塩化ビニル及びポリ塩化ビニリデン類；

しかし、特にポリウレタン。

安定化した合成重合体組成物は、各種の形態

で、例えば繊維、フィラメント、糸、シート、フィルム、箔、ラタックス、フォーム又は皮膚の形で利用される。

安定剤混合物は、特に可視及び/又はUV光線、熱及び/又は大気成分、例えば酸素、窒素酸化物及び排気ガスのようなものの作用下の劣化及び劣化に対してポリウレタンを安定化するために、特に皮膚を含むフィラメント及びフィルムの場合に用いられる。

場合によりフォームの形の、安定化すべき弾性ポリウレタンは、それ自体公知の方法によつて、公知の原料から与えることができる。一般にポリウレタンは、比較的高分子量のポリヒドロキシル化合物（例えば約500~5000の範囲内の分子量をもち、生成物が好ましくは60以下で溶解するポリエステル又はポリエーテル）、及び脂肪族、芳香脂肪族又は芳香族ポリイソシアネート（好ましくはトリレンジイソシアネート又はジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネートのような芳香族ジイソシアネート）、

及びいわゆる連鎖成長剤、すなわち2個又はそれ以上の、イソシアネートと反応性の基を含有する低分子量（分子量、例えば10~400）の化合物（例えば水、低分子量ジオール、ジアミン、ジヒドラジド、又は同様な化合物、例えばアミノアルコール、アミノヒドラジド、ヒドロキシヒドラジド、アミノセミカルバジド、セミカルバジドヒドラジド、セミカルバジドカルバジン酸エステルのようなもの、又は相当するこれら連鎖成長剤の混合物）を、各種公知の、及び変形可能な単段階又は多段階法によつて、溶液状態又は溶媒中で反応させることにより得られる。

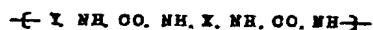
適当な原料には、例えば、アジピン酸と、2~約10個の炭素原子をもつ、好ましくは5個より多い炭素原子をもつジアルコールとのポリエステル、この場合、ジアルコールは、該ポリエステルとの融点を降下させるために、混合物として使用することもできる；カプロラクトンと、ジアルコール、またポリアルキレンエーテルジ

オール、特にポリテトラメチレンエーテルジオール、ポリトリメチレンエーテルジオール、ポリプロピレングリコール又は相当する共ポリエーテルとのポリエステルがある。好適なジイソシアネートは、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、トリレンジイソシアネートのような芳香族ジイソシアネート、 α -キシリレンジイソシアネートのような芳香脂肪族ジイソシアネートであるが、またヘキサメチレンジイソシアネート及びジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネートのような脂肪族ジイソシアネートでもよい。これら各原料を、場合によりジアルコールと一緒に反応させて、好ましくはベルギー特許754,194号明細書に示された構造をもつ、NCO-プレ付加物を生成させる。適当な連鎖成長剤には、場合により混合して、又は多段階で反応させるための、水及び/又はブタンジオール及び α -キシリレングリコール、トリメチロールプロパンのようないアルコール又はトリアルコール、エタノールアミンのよう

なアミノアルコール、ジフェニルメタン-4,4'-ジアミン、3,3'-ジクロロジフェニルメタン-4,4'-ジアミンのようないジアミン、しかし好ましくはエチレンジアミン、1,2-プロピレンジアミン、イソホロレンジアミン、メタキシリレンジアミンのようない脂肪族ジアミン、カルボジヒドラジド、しゅう酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、ピメリン酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、 β -アラニルヒドラジドのようないヒドラジン又はジヒドラジド、或いは β -セミカルバジドアラニルヒドラジドのようないセミカルバジドヒドラジドが含まれる。場合により、これら連鎖成長剤の混合物を使用してもよい。

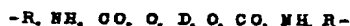
本発明による混合物は、ポリウレタンを安定化するために好適に用いられ、該ポリウレタンは、ウレタン基に加えて、イソシアネート基と水及び/又は末端NH₂基を含有する化合物(例えばジアミン、ジヒドラジド、カルボジヒドラジド、セミカルバジドヒドラジド又はヒドラジ

ン)との反応によつて生成した-NH-CO-NH-基も含有し、実質的に線状のセグメント化した分子構造をもち、加工前には、ジメチルホルムアミド又はジメチルアセトアミドのようない高度に極性の溶媒中に可溶なものであり、そして、その特性セグメントは、下記式によつて表わされるものであつてよい:



このセグメントは、NCO-プレ付加物OON₂X NCOと連鎖成長剤H₂N₂X₂NH₂との反応によつてもたつたことができる。

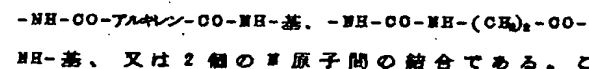
NCO-プレ付加物中の基-X-は、例えば下記のように形成させることができる:



又は他の標準の組成をもつていてもよい(ベルギー特許754,194号参照)。

上式において、Rは(ジイソシアネートの)2個の脂肪族、芳香脂肪族又は芳香族基を表わし、Dは、その末端水酸基を除いた、60℃以下の融点をもち、500~5000の比較的高

分子量の基を表わす(例えばポリアルキレンエーテル、ポリエステル、ポリアセタール、ポリ-N-アルキルウレタンの基)。Xは、2個の末端NH₂基含有連鎖成長剤から、その末端NH₂基を除いた基、例えば脂肪族、芳香脂肪族、芳香族又は複素環式基、



この種のポリウレタン(尿素)の合成は、例えば西独特許出願公告1,270,274号及びベルギー特許754,194号各明細書中に詳細に記載されている。ポリウレタンフォームは、例えば公知の配合表に従い、公知方法によつて、原料成分(例えばポリエーテル)に安定剤を添加して製造することができる[例えばミュンヘン市カールヘンザー出版社1966年発行人造物質ハンドブック(Kunststoff-Handbuch)巻、ポリウレタン、p440~457及び504~551参照]

安定剤は、ポリウレタン中に、その特定の工

極要件によく適合する、いかなる方法によつて配合してよい。非常に簡単な配合の1方法は、場合により溶液状の安定剤を、ポリウレタンの溶解、例えば紡糸、コーティング及び膜固用に好適に用いられる、高度に極性の溶媒、例えばジメチルホルムアミド又はジメチルスルホキシド中の溶解に対して添加するにある。しかしながら、安定剤は、ニーダー又はローラーのような適当なミキサーによつて、融成物又は可塑化したポリウレタンシート中に投入してもよい。

エラストマーフィラメントの場合には、安定剤を、場合により使用する調整剤と一緒に、表面に適用してもよい。

他の可能な配合方法は、ポリウレタンを合成するために使用する原料に安定剤を添加するにある。かくして、ビスフェノール化合物を、比較的高分子量のポリヒドロキシ化合物（例えばポリエステル又はポリエーテル）中に溶解する。ついでこの種の安定剤含有ポリエステル又はポリエーテルを、相当するポリウレタン合成

のため、例えばフォーム又はエラストマーの製造のために使用することができる。安定剤は、ジイソシアネートに対して、又は比較的高分子量のポリヒドロキシ化合物と（過剰モル量の）ジイソシアネートとから造つたNCO-ブレ付加物に対して、ポリウレタンを例えばジアミン水溶液中への紡糸によつて造る前に添加してもよい。ジメチルホルムアミド又はジメチルアセトアミドのような高度に極性の溶媒中における、NCO-ブレ付加物と、連鎖成長剤、例えばジアミン、ヒドラジン、ヒドラジド又は同様の連鎖成長剤のようなものとの反応において安定剤を用いることによつて、その実際の合成中に、変色からポリウレタンを防ぐことも可能でさえある。安定剤は、0.01~10重量部の量、好ましくは0.5~50重量部の量で添加する。

第3級の脂肪族的に置換されたアミノ基をもつ反応成分を、エラストマー物質の毎当り0.02~1モルの量、好ましくは0.05~0.5モルの量で含有するポリウレタンに対して安定剤を

添加することによつて、先安定化効果を更に改良することが可能である。この型の適当な反応成分の例には、第3級アミノ基をもつ、グリコール、ジアミン、ジヒドラジド、ポリエステル又はポリエーテルがあり、その例には、N,N'-ビス-(β -ヒドロキシプロピル)-メチルアミン、N,N'-ビス-(β -ヒドロキシエチル)-ピペラジン、N,N'-ジメチル-N,N'-ビス-(γ -アミノプロピル)-エチレンジアミン、N,N'-ビス-(γ -アミノプロピル)-ピペラジン、又は第3級アミノ基を含有するジアルコールから製造される、第3級アミノ基を含有するポリエーテル若しくは第3級アミノ基を含有するポリエステルがある。

α,α' -ジヒドロキシ- ω -及び- p -ジイソプロピルベンゼンの混合物を、過剰の2,4-ジアルキルフエノール類と、水と結合してない塩化水素の存在下で反応させることによつて、 α,α' -ビス-(2-ヒドロキシ-3,5-ジアルキルフエニル)- ω -ジイソプロピルベンゼン類

及び α,α' -ビス-(2-ヒドロキシ-3,5-ジアルキルフエニル)- p -ジイソプロピルベンゼン類の容易に結晶化可能な混合物が得られる。

安定剤を製造する方法は、連続式又はバッチ式のいずれで行つてもよい。この方法の簡単な、好適な1実施の態様においては、 α,α' -ジヒドロキシジイソプロピルベンゼンを、ジアルキルフエノール中に溶解又は懸濁させ、得られる混合物中に塩化水素を導入する。しかしながら、2,4-ジアルキルフエノール中の α,α' -ジヒドロキシジイソプロピルベンゼンの溶液を、同じジアルキルフエノール中の塩化水素の飽和溶液中に導入することも可能である。連続操作のためには、各反応剤を混合し、反応を、例えばこの混合ユニットに隣接する管状反応器の形の停留時間区域中で行う。

反応は、過剰の2,4-ジアルキルフエノールを用いて行わなければならない。 α,α' -ジヒドロキシジイソプロピルベンゼン対ジアルキル

フェノールのモル比は、少なくとも1:3、好ましくは1:5~1:12にすべきである。塩化メタレン、クロロホルム、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン及び軽油のような、反応条件下、不活性の溶媒を使用してもよいが、その存在が絶対的に必要なことではない。

塩化水素は、反応の水によつて塩酸として結合される割合よりも大量に反応混合物中で自由に役立つことができるような量で使用すべきである。もしそうでないならば、塩酸が反応のコースを決定するが、この場合には、もちろん本発明の場合に必要な生成物をもたらさない。この要件に合う最も簡単な仕方は、反応混合物を塩化水素で飽和することにある。

反応温度は特に臨界的でなく、約0~100℃の範囲内、好ましくは20~70℃の範囲内であつてよい。低温は、反応速度に対して不利な影響を与え、それに対して高温は2次反応を促進する。

反応生成物の処理は簡単であり、反応混合物

から過剰のジアルキルフェノールを除去することによつて行つてよい。得られる塔底分は、しばしば、安定剤として直接使用するのに、十分純粋である。更に精製のためには、適当な溶媒から再結晶する。

しかしながら、溶媒を反応の開始時から添加し、反応の完了時に高めた温度で過剰の酸を水を用いて洗去し、反応生成物を放冷して、結晶性物質を収集してもよい。母液は、場合により直接に再用してもよい。

この方法のために適当な出発物は、一方のものは、少なくとも20重量%、好ましくは40~70重量%の α -化合物を含有する、 α 、 α' -ジヒドロキシ- α -及び- β -ジイソプロピルベンゼンの混合物であり、他方のものは、例えばエチル、 α -プロピル、イソプロピル、 α -ブチル、第2級ブチル、アミル、イソアミル、ヘキシル、イソヘキシル、イソオクチル、イソノニル、4-メチルシクロヘキシル、 α -メチルシクロヘキシル、ベンジル、 α -メチルベン

ジル、又は α 、 α -ジメチルベンジル基、しかし特にメチル、 α -ブチル、シクロペンチル又はシクロヘキシル基によつて置換されてよい2,4-ジアルキルフェノール類である。その β -位にメチル基をもつ型の2,4-ジアルキルフェノール類を使用するのが好適である。

既に前記したように、従来、上記安定剤混合物及び α 、 α' -ビス-(2-ヒドロキシ-3,5-ジアルキルフェニル)- α -ジイソプロピルベンゼン類は、決して記述されたことがなかった。純粋な β -化合物の性質から、上記混合物が上記した利点をもつてであろうとは全く予想されていなかった。それどころか、西独特許出願公開2,012,285号に従つて製造した混合物に関する前記の研究からは、安定化効果は、 α -化合物の存在によつて相当に損われるであろうこと、そしてその混合物は、実用に関する限り全く興味の無いものであろうことが予想されていた。

したがつて、使用する前記安定剤混合物が前

記のような顕著な特性レベルをもっていることは、本当に予想外のことと思われるに違いない。第一に、西独特許出願公開2,012,285号公報中に挙げられた触媒を用いると、本発明による触媒と最も差の少ない塩酸を用いても、ほとんど例外なく、不適当な品質の混合物が低収率で得られるということは予想外のことである。原料としての α 、 α' -ジヒドロキシ- β -ジイソプロピルベンゼンは、塩化水素の存在下でも、改良された性質をもつ生成物を与えるであろうと予想されていた。意外にも、これがそうではない。収率及び品質の面で、得られるビスフェノールは、他の触媒を用いて得られるものとは異なる。しかしこのことは、塩化水素が、該混合物に関してのみ特殊な位置を占めることを意味する。

ベルギー特許414,663号から、 α 、 α' -ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-ジイソプロピルベンゼン類は、塩化水素の補助下、 α 、 β' -ジヒドロキシジイソプロピルベンゼン類か

ら合成することができることは公知であるが、該塩化水素は、同じく有効に使用することができる、多数の触媒の1つとして挙げられている。2,4-置換フェノール類のアルキル化について一般的な条件が、p-位が空位のフェノール類のアルキル化に一般的な条件と同一であるという事実について、また確かに、 α 、 α' -ジヒドロキシ- α -及び-p-ジイソプロピルベンゼンの混合物が異例に挙動するであろうという事実については、全く示唆されていない。

本発明に従つて使用する安定剤混合物は、その安定化性については、純粋なp-化合物と少なくとも同等である。しかしながら、これらは、その他の性質において他のものより優れている。そのより大きい溶解度によつて、これらは、合成重合体組成物、特にポリウレタン中により容易に配合することができ、p-化合物の場合にしばしば認められるような、該組成物から晶出する、ということはない。この種の固体相分離は、例えばポリウレタン物品の表面光沢に対し

て不利に作用するものであり、このことは、繊維の場合には、その大表面積の故に、特に面倒なことである。

本発明による安定剤は、重合体を安定化するために常用されている型の他の安定剤として併用してもよく、その例には、フェノール性酸化防止剤、UV-吸収剤、特殊光安定剤、例えばN,N-ジアルキルヒドラジド誘導体、第3級アミン、2,2,4,4-テトラメチルピペリジンの誘導体、メタクリル酸のポリ-N,N-ジアルキル-($R_1 \sim R_4$)-アミノアルキルエステルのような高分子系添加剤、及び例えば西独特許出願公開2,402,656号公報に記載されている型のその他の化合物のようなものがある。

下記の各例において、“部”は重量ベースの部である。

下記の各例は、本発明を更に例証するためのものであり、これによつて限定されるものではない。

比較例1

この例は、触媒としてのp-トルエンスルホン酸が、 α 、 α' -ジヒドロキシ-p-ジイソプロピルベンゼンを用いるとビスフェノールを良好な収率で与えるが、異性体混合物を用いると、劣つた収率でビスフェノールを与えることを示す。

a) 5490g(45モル)の2,4-ジメチルフェノール中の、1164g(6モル)の α 、 α' -ジヒドロキシ-p-ジイソプロピルベンゼンの溶液を、1830g(15モル)の2,4-ジメチルフェノールの溶液に対して、窒素雰囲気中、150℃で9~10時間かけて、かきまぜながら滴加する。同時に、約200~210gの水を溜去する。反応混合物を15分間かきまぜ、触媒を65gのソーダで中和し、140℃/12トルまでの塔底温度で減圧下、2,4-ジメチルフェノールを溜去させる。後に2230g(理論値の95%)の淡色の結晶性残留物が残る。150mlのテトラクロロエタンからの100gの再結晶は、

80%の収率で α 、 α' -ビス-(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-p-ジイソプロピルベンゼンを与える(融点179℃)
b) 操作は上記a)にかけると同じであるが、大約40%の α 、 α' -ジヒドロキシ- α -及び大約40%の-p-ジイソプロピルベンゼンの混合物を使用する。過剰の2,4-ジメチルフェノールを溜去すると、後に1410g(理論値の59%)の暗褐色の樹脂が残り、これは結晶化しないし、また各種の溶媒(テトラクロロエタン、トルエン、キシレン及びホワイトスピリット)を用いる処理によつても結晶化させることができない。

比較例2

α 、 α' -ジヒドロキシジイソプロピルベンゼンの異性体混合物を使用する場合には、りん酸及び塩酸を用いても、低収率が得られる。

a) 操作は再び比較例1にかけるとおりであるが、p-トルエンスルホン酸の代わりに25gの濃りん酸を添加し、反応の完了時に、触媒

を相当する量の塩基で中和する点異なる。
その後には、僅か950g(理論値の57%)の、結晶化することができない、灰色の樹脂が残る。

b) 混合物及び操作は、下記の各点で比較例1とは異なる:

p-トルエンスルホン酸の代りに、400gの20%塩酸を使用する。縮合温度は、塩酸の沸点のために90~95℃に保持して、水は留去しない。反応の完了時に、予め中和することなく塩酸及びジメチルフェノールを留去する。1595g(理論値の58%)の淡褐色の、結晶化不能な樹脂

例1

この例では、 α 、 α' -ジヒドロキシジイソプロピルベンゼンの異性体混合物の場合、塩化水素が、通常の触媒と比較して、その反応目的物の収率及び品質について、非常に大きい改良をもたらすが、 α 、 α' -ジヒドロキシ-p-ジイソプロピルベンゼンの場合には、他の触媒と異

ならないことを立証する。

a) 611gの2,4-ジメチルフェノール中の、大約60重量%の α 、 α' -ジヒドロキシ-m-及び大約40重量%の-p-ジイソプロピルベンゼンの混合物の194g(1モル)の溶液を、塩化水素を飽和した611g(5モル)の2,4-ジメチルフェノールに対し、50℃で、1時間かけてかきまぜながら滴加する。この滴加中に、反応混合物を飽和状態に保つのに十分な量で塩化水素を導入し、その温度を50~60℃間に保持する。これらの条件下で更に2時間後、塩化水素、塩酸及び過剰の2,4-ジメチルフェノールを、180~190℃までの浴底温度で、水ジエント真空下に留去する。黄色油が、584g(理論値の95.5%)の収量で得られる。これは冷却すると固化する。16gのホワイトスピリットから再結晶後には、522g(理論値の80%)の無色結晶が残る(融点:135~179℃)

b) 操作は例1.a)のとおりであるが、異性体混合物の代りに α 、 α' -ジヒドロキシ-p-ジイソプロピルベンゼンを用いる点異なる。572g(理論値の95%)の総収量が得られる。再結晶後、その収量は、520g、又は理論値の80%に達する。この例1.b)の収量は、例1.a)のそれに相当するものであり、換言すれば、塩化水素とp-トルエンスルホン酸とは、最終の分析で同じ効果をもっている。

純粋のm-化合物、 α 、 α' -ビス-(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-m-ジイソプロピルベンゼンは、190~191℃の融点をもつ。

ガスクロマトグラフィーによる分析を基にすると、例1に従って製造した目的物中の異性体比は、使用したビス-カルビノールのそれに対応している。

例2

582g(2モル)のo-シクロヘキシル-

p-クレゾール中の97g(0.5モル)のm/p-ビスカルビノール(異性体比3:2)の溶液を、予め室温で塩化水素を飽和させた、582g(2モル)のo-シクロヘキシル-p-クレゾール及び550mlのトルエンの混合物に対して、6時間かけ、かきまぜながら滴加する。滴加中、HClの添加を続行し、反応温度を20~22℃に保つ。一夜放置後、反応混合物を50~60℃まで加熱して、次にHCl、塩酸及び過剰のシクロヘキシルクレゾールを真空中で留去すると、240g、すなわち理論値の89%の灰色残留物が残り、これはメタノールの添加で結晶化する:170g(融点:155~172℃)。フェノール性OH含量は、4.2%に達する(計算値4.5%)。

例3

97g(0.5モル)のm/p-ビスカルビノールを、656g(4モル)の2-ヒ-ブチル-p-クレゾールと、例2に記載したと同じ仕方であるが、僅か100mlのトルエンの存在下で

反応させる。揮発性成分、特に過剰のブチルクレゾールを蒸留によつて除去すると、259g、すなわち理論値の98%の淡色残留物が残り、これはホワイトスピリットの添加で結晶化する：195g（融点：130～144℃）、フェノール性OH 7.1%（計算値7.0%）。Δ5：3.5なる異性体比は、使用したビスカルビノールのそれと、誤差の限界内で対応している。

例4

アジピン酸、1,6-ヘキサジオール及び2,2-ジメチル-1,3-プロパジオール（ジオールのモル比65：35）の共ポリエステル（この共ポリエステルの分子量1950）の1200部、2355部のN-メチル-ピス-（β-ヒドロキシプロピル）-アミン、34265部のジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート及び393部の無水ジメチルホルムアミドを、45～50℃で80分間加熱すると、30-4%のNCO含量（固体物質に基づいて）をもつHCO-プレポリマーの生成をもたらす（この重合体は、

大約100ミリバール/kgの第5級アミノ基を含有する）。

3392部のジメチルホルムアミド中の283部の99.5%エチレンジアミンに対して70部のドライアイス（CO₂）を添加して、微細なカルバメート懸濁液を造り、洗いて、1590部の上記したHCO-プレポリマー溶液を、4分間かけて導入する。この溶液に、4%のTiO₂（ルチル）を添加することによつて顔料入れする（粘度：1230ポイズ/20℃）。ついでこの溶液を、更にジメチルホルムアミドを用い、228% / 540ポイズの固体濃度まで希釈する。安定剤を、それぞれ少量のジメチルホルムアミド中に溶解して、これら溶液の分液に添加する。

各溶液を、16孔紡糸口金（孔直径0.2mm）を通して乾式紡糸し、100mm/分で紡糸ダクトから脱出させ、150mm/分でバツケージ形に巻取る。これらフィラメントはタルカムで処理した。

表 1

乾式紡糸したフィラメントにおける添加剤の

熱安定化効果

η _{sp} 値：	最初	30秒/180℃後	180秒/180℃後
無添加	1.10	1.09 (Δ-0.9%)	0.99 (Δ-10%)
+2%の安定剤1a	1.10	1.10 (Δ+0%)	1.052 (Δ-4.4%)
+1%の安定剤1a +1%のUV安定剤B [チヌビン(Tinuvin) 527-チニバー製]	1.10	1.11 (Δ+0.9%)	1.048 (Δ-4.8%)
+1.5%の安定剤1a +1%のUV安定剤B [チヌビン527チニバー 製]	1.10	1.09 (Δ-0.9%)	1.050 (Δ-4.5%)
+1%の安定剤1a +1%のUV安定剤B	1.10	1.11 (Δ+0.9%)	1.052 (Δ-4.4%)

150℃で1時間調質したフィラメントについて、各測定を行つた（表1参照）

これらフィラメントの加熱特性に対する安定剤の影響を表2に示す。

乾式紡糸したフィラメントのいくらかを、熱安定性試験にかけ、分子量の減成をη_{sp}値として測定した

$$\eta_{sp} = \frac{\eta_{sp} \eta_R}{\eta}$$

ここで

η_R = 相対粘度

η = η / 100 mlのヘキサメチルホルムアミドで表わした濃度測定温度25℃)

（表1参照）

安定化したフィラメントは、180℃における熱安定性試験中、無色を保つた。

（下記の各表において、引張強さはg/dtexで表わし、破断時伸びは%で表わす）

表 2

乾式紡糸したエラストマーフィラメントの加熱
特性に対する安定剤の影響

	引張 強さ	破断時 伸び	加熱温度 度(°C)	加熱下、破断 点までの時間 (秒)
無添加	0.61	490	183.5	60.6
+1%の安定剤1a +1%のUV安定剤B	0.62	555	188.5	61.0
+1.5%の安定剤1a +0.5%のUV安定剤B	0.63	527	185.5	67.5
+2%のUV安定剤B	0.62	519	183.3	52.5

- (a) 1.8 g/dtex の荷重をかけたフィラメントが、2.1°C/分の加熱速度において、0.8%の伸長率を超える点の温度
- (b) 100%まで延伸したフィラメントが、19.5°Cまで加熱した2.5mm幅の金属支持体上で破断する時間(秒で示す)

例 5

アジピン酸、1,6-ヘキサジオール及び2

b) 1%の安定剤1a添加

c) 2%の安定剤1a添加

これら各溶液を乾式紡糸する。フィラメントは、250m/分の速度で流出させる。24時間放置後、大約140dtexの横断をもつフィラメントを、西独特許出願公開1,660,294号公報に記載の方法によつて、約10%の許容収縮率で、加熱ゴデット(180~200°C)上での加熱処理にかける。340時間までのキセノ試験後の、安定化及び安定化していない各フィラメントについて行つた測定結果を表3に示す。

特開昭52-3630 (10)

2-ジメチル-1,3-プロペンジオール(ジオールのモル比65:35)の、2000の平均分子量をもつ共ポリエステル(2000部を、2810部のN-メチル-ビス-β-ヒドロキシプロピルアミン(固体物質の当量り66ミリベルの第3級アミン)、及び645部のジメチルホルムアミド中の547.8部のジフェニルタン-4,4'-ジイソシアネートの溶液と40°Cで混合し、得られる混合物を、40~60°Cで90分間反応させて、NCOプレポリマーを生成させる(固体物質に基づいて29.9%NCO)

3000部のこのNCO-プレポリマー溶液を、8460部のジメチルホルムアミド及び150部の固体2酸化炭素中の110部のルタル及び5440部のエタレンジアミンの懸濁液中に、4分間かけてかきまぜる。7.2部の1,6-ヘキサジイソシアネートの添加後、この溶液は、700ポイズ/20°Cの粘度をもち、次にそれを下記のように分散する:

a) 安定剤無添加

表 3

乾式紡糸し、加熱後処理したエラストマーフィラメントのUV光線に対する安定性(キセノ試験)に関する安定剤の影響(濃度大約140dtex)

x時間のキセノ試験後の変色、引張強さ及び破断時伸び

	キセノ試験前	70時間後	143時間後	245時間後	340時間後
安定剤無	0.95/325	0.59/470 ほとんど無色	0.50/375 帯黄色	0.14/270 黄色	0.14/220 明黄色
+1%の安定剤1a	1.00/315	0.96/480 無色	0.60/435 無色	0.57/375 無色	0.27/340 ほとんど無色、帯黄色
+2%の安定剤1a	1.04/325	0.98/490 無色	0.93/490 無色	0.62/450 無色	0.57/350 ほとんど無色

例 6

例5に従つて、2000部のポリエステル(分子量2000)、3826部のN-メチル-ビス-(β-ヒドロキシプロピル)-アミン(固体物質の当量り大約100ミリベルの第3

添加する：

- a) 安定剤無添加
- b) 2 重量部の安定剤 1 a
- c) 1 重量部の安定剤 1 a
- d) 1 重量部の安定剤 1 a + 1 重量部の UV 安定剤 (B)
- e) 2 重量部の西独国特許出願公開 2,012,285 号による安定剤 1

これら各溶液を注型してフィルムにし、それらを同時にフェードオメーター中で露光する。

フィルム a) は僅か 22 時間後に黄色となるのに対して、フィルム b) は、フェードオメーター中 66 時間まで無色を保持する。フィルム c) は、フェードオメーター中 66 時間後に変色のしるしを示し、フィルム d) はフィルム b) のように、無色であるのに対して、フィルム e) は、僅か 30 時間後に変色のしるしを示し、フェードオメーター中で露光を続行すると (66 時間まで)、次第により黄色となる (比較試験)。

沸騰水中で 1 時間の煮沸後、及び沸騰 4 塩化炭素中 15 分間の溶剤抽出後、安定化効果は保

存されていた (フィルム b) においては明白により良好な元の状態を保つ)。フェードオメーター中 66 時間後に重大な変色が生起するに過ぎず、それに対して対照フィルム c) は、僅か 30 時間後に重大なる変色をする (溶剤抽出中)。フィルム e) 中の安定剤は、煮沸中に表面に移行して、フィルム上に皮膜を形成するが、これは本発明による安定剤 b) の場合には生じない。

例 8

800 部のポリテトラメチレンエーテルジオール (分子量 1045) を、1645 部の N-メチル-ビス-(β-ヒドロキシプロピル)-アミン及び 2859 部のジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート及び 278 部のジメチルホルムアミドと、55~50℃で 40 分間反応させて、209 部の HCO 含量 (固体物質に基づく) をもつ HCO-プレポリマーを生成させる。

1) エチレンジアミンを用いる連鎖成長

524 部のエチレンジアミン及び 895 部のジメチルホルムアミドを、10 部の固体 2 酸化

炭素を用いてカルバメート懸濁液に転化させ、440 部の上記したプレポリマー溶液を 5 分間かけて添加し、続いて 4 部の TiO₂ を用いて顔料入れる。

2) ヒドラジン水和物を用いる連鎖成長

437 部のヒドラジン水和物を、895 部のジメチルホルムアミドを用いて溶解し、10 部の固体 2 酸化炭素の添加によりカルバメートに転化する。425 部の上記した HCO-プレポリマー溶液を 3 分間かけて導入する。この溶液を次に 4 重量部の TiO₂ (ルチル) で顔料入れする。

両溶液に下記の各安定剤を添加する：

- a) 安定剤無添加
- b) 1 重量部の本発明による安定剤 1 a + 1 重量部の光安定剤 (D)
- c) 1 重量部の安定剤 1 a + 1 重量部の光安定剤 (D) + 2 重量部の西独国特許出願 P 25208144 の例 4 による光安定剤

各溶液をフィルムに注型し、それらを、ついでフェードオメーター試験する。

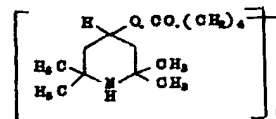
D = 右式に相当する光

安定剤

(チヌピン 770

-タバガイヤー

製)



安定化していないフィルムは、僅か 8 時間 (フィルム 1 a) 及び 1.5 時間 (フィルム 2 a) 後に黄色となり、フェードオメーター試験の 22~30 時間後、強度がなくなり (<0.08 g/dtex)。そして重大な表面小割れを示したのに対して、安定化したフィルムは、フェードオメーター中 66 時間後でも (試験は 66 時間後に停止した)、無色であり、劣化のしるしを示さず、そして表面小割れは全くなくて、完全に弾性であつた。敏感なポリエーテル炭素に対するこの安定化レベルは、顯著なものと考えてよい。

例 9

5825 の OH 価をもつ、600 部の 1,6-

ヘキサシオールポリカーボネート(分子量1925)を、1585部の1-イソシアナートメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキサノール及びシエルカンペニーの製品で「ソルベツソ Solvesso」-100として公知の芳香族炭化水素混合物の1855部と、97℃まで大略220分間加熱すると、358部のNOO含量(固体物質中)をもつプレポリマー溶液の生成を生じる。

4.2部のジアミノシクロヘキサノール(17.5%のシス異性体及び82.7%のトランス異性体)を、235部のソルベツソ/エチレングリコール1:1中に導入し、続いて107.5部のプレポリマー溶液を、かきまぜながら導入する。20℃で266ボイズの粘度をもつ、均質で、貯蔵可能な溶液が得られる。

これらフィルムをフィラメントにカットし、それらをフエードオメーター中で露光する。

芳香族ポリウレタンとは著しく違つて、脂肪族ポリウレタン(調製品及びコーティング組成物用に利用)は、長時間の露光後でも無色を保

特開昭52-3638 (13)

持するが、その引張強さにおける減少を生じる。本発明に従つて添加した安定剤は、劣化を相当に遅延させる。

表 5

引張強さ ($\sigma/\text{d tex}$) 変色	安定剤無	最初	フエードオメーター中 で154時間後(カ ントフィラメント)
		0.69	0.29
		無色	無色
引張強さ ($\sigma/\text{d tex}$) 変色	+2%の安 定剤1a)	0.69	0.63
		無色	無色

例 10

例4に従つてTiO₂を顔料入れしたエラストマー溶液の分液に、下記の各安定剤を配合する

- 安定剤無添加
- 2%の西独国特許出願P 2520814.4号による安定剤4
- 2%の西独国特許出願P 2520814.4号による安定剤4

表 6

ポリエステルウレタン系エラストマー性フィラメントのフエードオメーター試験後における、カントフィラメントの引張強さ、破壊時伸び及び変色

	フエード オメーター 試験後	8時間 後	22時間 後	44時間 後	66時間 後
a) 安定剤無添加	0.59/628	0.45/690 黄色	0.11/565 明黄色	0.07/140 明黄色	—
b) +2%のP2520 8144による 安定剤4	0.58/617	0.56/605 無色	0.45/592 ほとんど 無色	0.29/625 帯黄、黄色	0.09/550 黄色
c) +2%のP2520 8144による 安定剤4 +1%の安定剤 1a(本発明に よる)	0.56/622	0.54/625 無色	0.54/625 無色	0.51/625 無色	0.39/574 ほとんど 無色
d) +2%のP2520 8144による 安定剤4 +2%の安定剤 1a(本発明に よる)	0.65/652	0.62/647 無色	0.52/645 無色	0.54/635 無色	0.40/590 無色

+1%の安定剤1a(本発明による)

d) 2%の西独国特許出願P 2520814.4号による安定剤4

+2%の安定剤1a(本発明による)

各溶液を注型してフィルムとし、それらフィルムを長方形のフィラメント(大略280 d tex)にカットし、これら全部のフィラメントを、フエードオメーター中で同時に露光した。

色彩安定性、及び機械的及び弾性的各性質(引張強さ及び破壊時伸び)の保有における改良を表6に示す。本発明による安定剤を添加することによつて、西独国特許出願P 2520814.4号による安定剤と比較して、安定化効果において明白な増大をうることが可能であることを明らかにすることができる。

代理人 内 田 明

5. 添附書類の日録

- (1) 明細書 1通
 (2) 委任状およびその訳文 各1通
 (3) 優先権証明書およびその訳文 各1通

6. 前記以外の発明者

発明者

住所 ドイツ連邦共和国オーデンタル、アウフ デム
 ハイデヘン 24

氏名 ハラルド エールテル

住所 ドイツ連邦共和国オデンタル、アム グウス-
 ガルテン 6

氏名 エルンスト ロース

特開昭52-3638 (14)
 手続補正書

昭和51年8月27日

特許庁長官 片山石郎 殿

1. 事件の表示

昭和51年特許願第59217号

2. 発明の名称 変色及び劣化に対して安定化
 された合成重合体組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 ドイツ連邦共和国レーフェルグーゼン(無番地)

氏名 (名 姓) バイエル アクチエンゲゼルシャフト

代表者 ヨセフ・ストックハウゼン

国籍 ドイツ連邦共和国

4. 代理人

住所 東京都港区芝西久保桜川町6番地5号

第二岡田ビル 電話(504)1894番

氏名 外理士(7179) 内田 明

5. 補正命令の日付 自発補正

6. 補正により増加する発明の数 なし

7. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明

8. 補正の内容

明細書25頁10行の「の溶液を、」を「の
 溶液に、触媒として2.0gのパートルエンスル
 ホン酸を加え、次いで」と訂正する。